



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 32 660 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
D 21 H 17/45
D 21 H 17/37
D 21 H 21/16
// (D 21 H 21/16,
17:45, 17:37, 11:20)
(C 08 L 39/02, 31:02,
29:10, 33:00, 39:06)

②1 Aktenzeichen: P 40 32 660.8
②2 Anmeldetag: 15. 10. 90
④3 Offenlegungstag: 16. 4. 92

DE 40 32 660 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Kroener, Michael, Dr., 6800 Mannheim, DE; Nilz,
Claudia, Dr., 6701 Dannstadt-Schauernheim, DE;
Sendhoff, Norbert, Dr., 6718 Grünstadt, DE; Stange,
Andreas, Dr., 6800 Mannheim, DE; Clercq, Arnold de,
Dr., 6716 Dirmstein, DE; Riebeling, Ulrich, 6707
Schifferstadt, DE

⑤4 Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton

⑤7 Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und
Karton unter Verwendung von Harzleim und kationischer
Polymerisate, die Vinylamineinheiten einpolymerisiert ent-
halten, als Fixiermittel für Harzleim.

DE 40 32 660 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton unter Verwendung von Harzleim und kationischen Polymerisaten, die Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthalten, als Fixiermittel.

Aus der US-PS 44 21 602 sind partiell hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids bekannt, die N-Vinylformamid- und Vinylamineinheiten enthalten. Sie werden als Retentions-, Entwässerungs- und Flokkungsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

Aus der EP-A-02 16 387 ist bekannt, daß man Copolymerisate aus 95 bis 10 mol-% N-Vinylformamid und 5 bis 90 mol-% eines ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, der C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, der Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure und Methacrylsäure in zumindest partiell hydrolysierte Form, bei der bis zu 100 mol-% der Formylgruppen aus dem Copolymerisat abgespalten sind, in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, dem Papierstoff vor der Blattbildung als Naß- und Trockenverfestigungsmittel für Papier zusetzt.

Aus der DE-OS 32 03 189 sind Leimungsmittel auf Basis hydrophober, cellulosereaktiver Leimungsstoffe und Fixier- und Leimungsbeschleunigungsmitteln aus Polymeren bekannt, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- und/oder quartäre Ammoniumgruppen direkt oder über Seitenketten gebunden enthalten. Zu diesen kationischen Polymerisaten gehören auch hydrolysierte Polymerisate des N-Vinylformamids und partiell hydrolysierte Copolymerisate aus N-Vinylacetamid und Vinylacetat. Gemäß den Angaben in der DE-OS sind hydrophobe, cellulosereaktive Leimungsstoffe vorzugsweise Alkylketendimere, Anhydride, wie Kolophonum-anhydrid und Isocyanate.

Das bekannteste Masseleimungsmittel auf Basis von Naturprodukten ist der Harzleim. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, die gegenüber der Cellulosefaser nicht-reaktiv sind und die unter Zusatz von Fixiermitteln auf den Cellulosefasern im Papierstoff niedergeschlagen werden. Als Fixiermittel kommen beispielsweise Aluminiumsulfat oder gemäß der DE-AS 10 70 916 und der EP-PS 01 87 666 kationische Dicyandiamidharze in Betracht. Während die Wirksamkeit der kationischen Dicyandiamidharze noch verbesserungsbedürftig ist, haben Aluminiumsulfat und Alaun den Nachteil, daß in ihrer Gegenwart nicht mit Calciumcarbonat als Füllstoff gearbeitet werden kann und daß die so erhältlichen Papiere wegen des Arbeitens im sauren pH-Bereich nicht ausreichend alterungsbeständig sind.

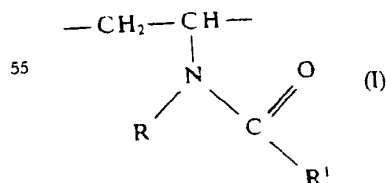
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton mit Harzleim aufzuzeigen, bei dem die Leimung im neutralen pH-Bereich durchführbar ist und bei dem man alterungsbeständige Papiere erhält.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton unter Verwendung von Harzleim und eines Fixiermittels zum Fixieren des Harzleims auf den Cellulosefasern, wenn man als Fixiermittel kationische Polymerisate einsetzt, die Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthalten.

Unter Harzleim werden im vorliegenden Zusammenhang die üblicherweise zur Masseleimung von Papier verwendeten Produkte auf Basis von Naturstoffen verstanden, z. B. Harzleime aus hydriertem Kolophonum, Tallharzleime, verstärkte Harzleime, Trockenharzleime oder freiharzreiche Emulsionen. Bei diesen Produkten handelt es sich um nicht-reaktive Harzleime, die bei alleiniger Anwendung in der Masse Papier praktisch nicht leimen, sondern immer zusammen mit einem Fixiermittel eingesetzt werden müssen. Geeignete Harzleime sind beispielsweise in der Zeitschrift "Papier", Band 43 (5), 188 - 192 (1989) beschrieben. Wie bei bekannten Verfahren zur Masseleimung von Papier wird auch beim vorliegenden Verfahren Harzleim in einer Menge von ca. 1 bis 4, vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff angewendet.

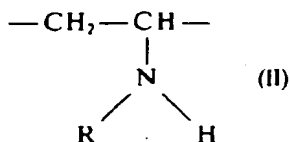
Erfindungsgemäß erfolgt die Masseleimung von Papier in Anwesenheit von geringen Mengen Aluminiumsulfat und/oder Alaun unter Verwendung von kationischen Polymerisaten, die Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthalten. Aluminiumsulfat und Alaun werden in Mengen < 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-% als Fällungsmittel für Harzleim verwendet. Die kationischen Polymerisate wirken überraschenderweise als Fixiermittel für nicht-reaktiven Harzleim. Polymerisate dieser Art sind beispielsweise aus den zum Stand der Technik genannten Literaturstellen US-PS 44 21 602 und der EP-A-02 16 387 bekannt. Sie werden durch Hydrolyse von N-Vinylamide einpolymerisiert enthaltenden Homo- und Copolymerisaten hergestellt.

Solche Polymerisate enthalten folgende charakteristische Strukturen:



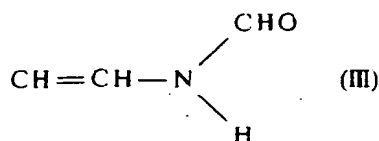
in der R, R¹ = H, C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten.

Zur Herstellung von Verbindungen, die ausschließlich Struktureinheiten der Formel I enthalten, polymerisiert man z. B. N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid oder N-Vinylbutyramid. Aus den Verbindungen mit Strukturelementen der Formel I entsteht durch Hydrolyse unter Verwendung von Säuren, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder unter Einwirkung von Basen, wie Natronlauge oder Kalilauge, unter Abspaltung der Gruppierung ---CO---R^1 die Struktur:



in der R = H, C₁- bis C₆-Alkyl bedeutet.

Bei einer 100%igen Hydrolyse sämtlicher Einheiten der Struktur I im Polymerisat erhält man Polyvinylamine. Sofern nur eine partielle Hydrolyse durchgeführt wird, enthalten die aus den N-Vinylamiden hergestellten Polymerisate Einheiten der Strukturen I und II. Vorzugsweise wird als N-Vinylamid die Verbindung der Formel



eingesetzt, d. h. N-Vinylformamid. Partiiell hydrolysierte Homopolymerisate der Verbindung III sind aus der obengenannten US-PS 44 21 602 bekannt. Die Hydrolyse kann 0,1 bis 100% betragen. Zu den bevorzugt in Betracht kommenden, Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthaltenden Polymerisaten gehören Verbindungen, die durch Copolymerisieren von

- a) 1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 90 mol-% N-Vinylformamid und
- b) 99 bis 1 mol-% monoethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, der C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, der Ester, Nitrile, Amide, N-Alkylamide und Sulfogruppen tragenden N-Alkylamide der Acrylsäure und Methacrylsäure und Mischungen dieser Monomeren

und anschließende Hydrolyse der Amidgruppen der Struktureinheiten I der Polymerisate in Aminogruppen der Struktur II erhältlich sind. Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten beträgt 0,1 bis 100%, vorzugsweise mindestens 10%.

Solche Copolymerisate werden in der EP-A-02 16 387 beschrieben. Außer N-Vinylformamid kann man als Monomer der Komponente (a) z. B. N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpropionamid oder N-Vinylbutyramid einsetzen. Bei der Hydrolyse von Copolymerisaten aus N-Vinylformamid und Vinylacetat oder Vinylpropionat können, je nach Reaktionsbedingungen, auch noch die einpolymerisierten Monomereinheiten (b) hydrolysiert werden, so daß die Copolymerisate dann im Fall der zuletzt genannten Comonomeren zusätzlich, z. B. Vinylalkohol-Einheiten einpolymerisiert enthalten. Die Hydrolyse der Acetyl- und/oder Propionylgruppen aus den einpolymerisierten Einheiten (b) der Copolymerisate kann 0,1 bis 100% betragen.

Die Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthaltenden Homo- und Copolymerisate haben K-Werte von 5 bis 300, vorzugsweise 15 bis 150. Besonders bevorzugt sind Polyvinylamine und hydrolysierte Copolymerisate des N-Vinylformamids mit K-Werten von 20 bis 115.

Die kationischen, Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthaltenden Polymerisate sind wasserlöslich. Sie werden zur Masseleimung dem Papierstoff direkt zugesetzt oder können auch in Form einer Mischung mit dem Harzleim dem Papierstoff zugefügt werden. Im Fall einer getrennten Dosierung von Polymerisat und Harzleim ist es gleichgültig, ob der Harzleim zuerst zum Papierstoff zugefügt wird oder das kationische Polymerisat, weil im Papierstoff immer eine ausreichende Durchmischung der Komponenten stattfindet. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Harzleim verwendet man 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-Teile mindestens eines kationischen Polymerisats, das Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthält.

Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z. B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man die ungebleichten Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier verwendet, entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen. Die Pulpen werden zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit Harzleim und mindestens einem erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisat als Fixiermittel gemischt und in bekannter Weise auf einem Sieb einer Papiermaschine entwässert. Die Stoffkonzentration der Pulpen beträgt 0,1 bis 1,5 Gew.-%, der pH-Wert der Pulpen bis zu 8. Bevorzugt werden Pulpen mit pH-Werten von 6 bis 7,5.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 18, 48–64 und 71–74 (1932) in 5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-% bestimmt. Die Leimungsgüte wurde mit Hilfe des Cobb-Wertes nach DIN 53132 und der Tintenschwimmdauer bis zum 50%igen Durchschlag ermittelt. Zur Charakterisierung der Leimung wurde außerdem die Präparationsaufnahme bestimmt. Dazu wird ein Papierstreifen (80 cm × 10 cm) durch eine Laborleimpresse

DE 40 32 660 A1

mit konstant eingestelltem Anpreßdruck und einer Geschwindigkeit von 10 m/min gezogen. Als Testflüssigkeit wird Trinkwasser eingesetzt. Aus der Gewichtszunahme wird die Präparationsaufnahme folgendermaßen berechnet:

$$\text{Präparationsaufnahme} = \frac{(\text{Gewicht nach Leimpresse} - \text{Gewicht vor Leimpresse}) \times 100}{\text{Gewicht des getrockneten Musters (atro)}}$$

Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet

Leimungsmittel 1

50%ige niedrigviskose Harzseife, hergestellt aus chemisch verstärkten Naturharzen mit einer Gesamtharzsäurezahl von 170, einem Freiharzgehalt von ca. 2% und einer Viskosität nach Brookfield bei 20°C und 20 UpM von 1000 mPas.

Fixiermittel 1

11%ige wäßrige Lösung eines Copolymerisats, das 98% Vinylamineinheiten und 2% N-Vinylformamideinheiten enthält und einen K-Wert von 87 hatte. Der pH-Wert der wäßrigen Lösung betrug 3,5.

Fixiermittel 2

12%ige wäßrige Lösung (pH-Wert 3,5) eines Copolymerisats, das 68%, Vinylamin-, 2%, N-Vinylformamid-, 25%, Vinylalkohol- und 5%, Vinylacetat-Einheiten enthält und einen K-Wert von 105 hatte.

Fixiermittel 3

17%ige wäßrige Lösung eines Copolymerisats, das 45%, Vinylamin- und 55% N-Vinylformamid-Einheiten enthält und einen K-Wert von 87 hat. Der pH-Wert der wäßrigen Lösung betrug 3,5.

Beispiele

Man stellt einen Papierstoff aus 100%, gebleichtem Birkensulfatzellstoff unter Zusatz von 40% Kreide her. Der Mahlgrad beträgt 35° SR (Schopper-Riegler). Zu diesem Stoff gibt man, bezogen auf den Feststoffgehalt, 1,5 Gew.-%, des Leimungsmittels, 3 Gew.-%, Alaun und anschließend 0,1 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, eines der in Tabellen 1 und 2 genannten Fixiermittel. Der pH-Wert des Stoffes bleibt dabei unverändert auf pH 7 eingestellt. Bei allen Beispielen fügte man zum Papierstoff zusätzlich noch 0,3% eines handelsüblichen schwach-kationischen Polyacrylamids vom K-Wert 130 als Retentionsmittel zu und bildete danach auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner Blätter eines Flächengewichts von 100 g/m². Die Blätter wurden jeweils auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei 90°C bis zu einer Restfeuchte von 6 bis 10% getrocknet.

Bei allen Beispielen wurde unmittelbar nach dem Trocknen die Präparationsaufnahme, der Cobb-Wert und die Tintenschwimmzeit bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Blätter wurden dann einen Tag bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 50% gelagert. Danach bestimmte man die Präparationsaufnahme, den Cobb-Wert und die Tintenschwimmzeit. Die dabei erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man an Stelle von 0,1 Gew.-% des Fixiermittels 1 nur 3 Gew.-% Alaun als Fixier- und Fällungsmittel verwendete. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

Tabelle 1

Sorfortleimung

Beispiel	Fixiermittel	Präparationsaufnahme (%)	Cobb-Wert 60"	Tintenschwimmzeit (min)
1	1	21,1	31	> 60
2	2	22,5	51	30
3	3	21,2	41	> 60
Vergleichsbeispiel 1	Alaun	30,3	46	5

Tabelle 2

Leimung nach Alterung

Beispiel	Fixier- mittel	Präparations- aufnahme (%)	Cobb-Wert 60''	Tintenschwimmzeit. (min)
1	1	18,5	46	> 60
2	2	21,5	49	> 30
3	3	17,9	41	> 60
Vergleichs- beispiel 1	1	31,2	64	1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton unter Verwendung von Harzleim und eines Fixiermittels zum Fixieren des Harzleims auf den Cellulosefasern, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Fixiermittel kationische Polymerisate einsetzt, die Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fixiermittel hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von 0,1 bis 100% einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fixiermittel hydrolysierte Copolymerisate des N-Vinylformamids einsetzt, die bis zu 99 mol-% ethylenisch ungesättigte Monomere aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, der C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, der Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure oder Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten, und bei denen der Hydrolysegrad der einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten 0,1 bis 100% beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fixiermittel hydrolysierte Polymerisate einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von
 - a) 100 bis 10 mol-% N-Vinylformamid und
 - b) 0 bis 90 mol-% Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auch anschließende Abspaltung von 0,1 bis 100% der Formylgruppen aus den einpolymerisierten Einheiten (a) und gegebenenfalls 0,1 bis 100% der Acetyl- und/oder Propionylgruppen aus den einpolymerisierten Einheiten (b), der Copolymerisate.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 100 Gew.-Teile Harzleim 10 bis 300 Gew.-Teile mindestens eines kationischen Polymerisats einsetzt.
6. Verwendung von kationischen Polymerisaten, die Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthalten, als Fixiermittel für Harzleim bei der Masseleimung von Papier, Pappe und Karton.

— Leerseite —

This Page Blank (uspio)